



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000158583 A**(43) Date of publication of application: **13.06.00**

(51) Int. Cl. **B32B 15/08**  
**B29C 55/12**  
**B32B 27/36**  
**C08L 67/02**

(21) Application number: **10340360**(22) Date of filing: **30.11.98**(71) Applicant: **NKK CORP**

(72) Inventor: **IWASA HIROKI**  
**YAMANAKA YOICHIRO**  
**SUZUKI TAKESHI**  
**SHIGENO MASAHIKO**  
**WATANABE SHINSUKE**

(54) **MANUFACTURE OF LAMINATED METAL PLATE**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a laminated metal plate suitable as a material of a metal can excellent in moldability, impact resistance, taste characteristics and retort whitening resistance.

**SOLUTION:** When a biaxially stretched polyester film with amorphous Young's modulus of 120-220 kg/mm<sup>2</sup> is

laminated to at least the single surface of a metal plate, the temp. T<sub>0</sub> of the metal plate at the start time of lamination is set to the m.p. T<sub>f</sub> of the film or higher and the temp. T<sub>l</sub> of the metal plate on the outlet side of a laminating roll nip is set to the m.p. T<sub>f</sub> of the film or lower and, further, a laminating index K defined by  $K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_l)$  (wherein t is nip time) is set to 1-20 msec.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-158583

(P 2 0 0 0 - 1 5 8 5 8 3 A)

(43) 公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	K 4F100
			1 0 4 A 4F210
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4J002
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号	特願平10-340360	(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成10年11月30日(1998. 11. 30)	(72) 発明者	岩佐 浩樹 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本 鋼管株式会社内
		(72) 発明者	山中 洋一郎 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本 鋼管株式会社内
		(74) 代理人	100097272 弁理士 高野 茂
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ラミネート金属板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れた金属缶の素材に好適なラミネート金属板の製造方法を提供する。

【解決手段】 非晶ヤング率が120～220kg/m<sup>2</sup>である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度T<sub>0</sub>をフィルムの融点T<sub>f</sub>以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度T<sub>i</sub>をフィルムの融点T<sub>f</sub>以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1～20msecの範囲内にしてラミネートする。但しK = (T<sub>0</sub> - T<sub>f</sub>) × t / (T<sub>0</sub> - T<sub>i</sub>)、t : ニップ時間。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 $t$ ：ニップ時間

【請求項2】 非晶ヤング率が $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 $t$ ：ニップ時間

【請求項3】 フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 $t$ ：ニップ時間

【請求項4】 フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 $t$ ：ニップ時間

【請求項5】 フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、非晶ヤング率が $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの

融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 $t$ ：ニップ時間

【請求項6】 ニップ時間 $t$ が $0.005 \sim 0.05 \text{ sec}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1～請求項5の何れかに記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項7】 フィルムが少なくとも2層以上から構成され、非ラミネート面とラミネート面の層の固有粘度差が $0.01 \sim 0.5$ であることを特徴とする請求項1～請求項6の何れかに記載のラミネート金属板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は容器用フィルムラミネート金属板に関するものである。更に詳しくは成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れる、絞り成形やしごき成形等の成形加工によって製造される金属缶の蓋や胴の素材に好適なラミネート金属板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、金属缶の缶内面及び外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など好ましくない問題がある。

【0003】これらの問題を解決する方法として、金属缶の材料である鋼板、アルミニウム板等の金属板あるいは該金属板にめっき等各種の表面処理を施した金属板にフィルムをラミネートする方法がある。そして、フィルムのラミネート金属板を絞り成形やしごき成形加工して金属缶を製造する場合、フィルムには次のような特性が要求される。

- (1) フィルムと金属板との接着性に優れていること。
- (2) 成形性に優れ、成形後にピンホールなどの欠陥を生じないこと。
- (3) 金属缶に対する衝撃によって、フィルムが剥離したり、クラック、ピンホールが発生したりしないこと。
- (4) 缶の内容物の香り成分がフィルムに吸着したり、フィルムの臭いによって内容物の風味がそこなわれないこと（以下味特性と記載する）。
- (5) 絞り成形や蓋成形の後、印刷やシール剤硬化のため、あるいは内容物充填後の蒸気殺菌工程において、加熱を受けた際に、フィルム外観が白く変色しないこと（耐レトルト白化性）。

【0004】これらの要求を解決するために多くの提案がなされており、例えば特開昭64-22530号公報には特定の密度、面配向係数を有する金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、特開平2-57339号公報には特定の結晶性を有する金属板ラミネート用共重合ポリエステルフィルム等が開示されている。しかしながら、これらの提案は上述のような多岐にわたる要求特性を総合的に満足できるものではなく、特に高度な成形性、優れた味特性が要求される用途では十分に満足できるレベルにあるとは言えなかった。

【0005】また、特開平9-155969号公報には、特定の構造を有する金属板ラミネート用ポリエステルフィルム等が開示されている。この提案によって多岐にわたる要求特性がある程度解決されるが、缶に成形する際の成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる難点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記した従来技術の問題点を解消することにより、成形性、耐熱性、耐衝撃性、味特性や耐白化性に優れるラミネート金属板の製造方法、特に絞り成形やしごき成形等の成形加工によって製造される、成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れた金属缶の素材に好適なラミネート金属板の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、以下の手段により達成することができる。

【0008】(1) 非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 $t$ ：ニップ時間

【0009】(2) 非晶ヤング率が $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 $t$ ：ニップ時間

【0010】(3) フィルムを構成するポリエステル単

位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

10 但し、 $t$ ：ニップ時間

【0011】(4) フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

20 但し、 $t$ ：ニップ時間

【0012】(5) フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、非晶ヤング率が $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

30 但し、 $t$ ：ニップ時間

【0013】(6) 前記(1)～(5)において、ニップ時間 $t$ が $0.005 \sim 0.05 \text{ sec}$ の範囲内であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0014】(7) 前記(1)～(6)において、フィルムが少なくとも2層以上から構成され、非ラミネート面とラミネート面の層の固有粘度差が $0.01 \sim 0.5$ であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、鋭意検討の結果、フィルム非晶成分に起因する非晶ヤング率を制御したフィルムを用いて、ラミネートにおける熱履歴を制御することで、製缶工程での加工や加熱履歴を経た後も、成形性、味特性が良好で、特に耐衝撃性と耐白化性に優れるラミネート鋼板が得られることを見出したことに基くものである。

50 【0016】以下、本発明について、詳しく説明する。

本発明で用いるポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマであり、ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。なかでもこれらのジカルボン酸成分のうち、テレフタル酸、イソフタル酸が耐熱性、味特性の点から好ましい。

【0017】一方、グリコール成分としては例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール等が挙げられる。中でもこれらのグリコール成分のうちエチレングリコールが好ましい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0018】また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

【0019】本発明において、耐熱性、味特性の点で、ポリエステル中に含有されるアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物から任意に選択される金属化合物の金属元素量が0.01ppm以上1000ppm未満とすることが好ましく、さらに好ましくは0.05ppm以上800ppm未満、特に好ましくは0.1ppm以上500ppm未満である。

【0020】主としてゲルマニウム化合物が含有されていると、製缶工程で乾燥、レトルト処理などの高温熱履歴を受けた後の味特性が良好となるので好ましい。また、主としてアンチモン化合物を含有すると、副生成するジエチレングリコール量が低減でき耐熱性が良好となるので好ましい。また熱安定剤としてリン化合物を10~200ppm、好ましくは15~100ppm加えても良い。リン化合物としては、リン酸や亜リン酸化合物などが挙げられるが、特に限定するものではない。

【0021】本発明で用いるポリエステルは、好ましくはジエチレングリコール成分量が0.01~3.0重量%、さらに好ましくは0.02~2.5重量%、特に好ましくは0.1~2.0重量%であることが製缶工程での良好な成形性あるいは製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処理などの多くの熱履歴を受けても良好な耐衝撃性を維持する上で望ましい。これによって、200℃以上での耐酸化分解性が向上するものと考えられ、さらに公知の酸化防止剤を0.0001~1重量%添加して

もよい。

【0022】また、味特性を良好にする上で、フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは25ppm以下、特に好ましくは20ppm以下が望ましい。アセトアルデヒドの含有量が30ppmを越えると味特性に劣る。フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を30ppm以下とする方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエステルを重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において150℃以上、融点以下の温度で固相重合する方法、ベント式押出機を使用して溶融押出する方法、ポリマを溶融押出する際に押出温度を高融点ポリマ側の融点+30℃以内、好ましくは融点+25℃以内で、短時間、好ましくは平均滞留時間1時間以内で押出す方法等を挙げることができる。

【0023】また、本発明で用いるポリエステルは、味特性の点から、ポリエステル中のオリゴマの含有量を1.0重量%以下とすることが好ましく、さらに好ましくは0.8重量%以下、より好ましくは0.7重量%以下とすることが好ましい。ポリエステル中のオリゴマ含有量が1.0重量%を越えると味特性に劣り好ましくない。ポリエステル中のオリゴマ含有量が1.0重量%以下とする方法は特に限定されるものではないが、上述のポリエステル中のアセトアルデヒド含有量を低減させる方法と同様の方法等を採用することで達成できる。

【0024】本発明で用いるポリエステルとしてはエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルが好ましく、繰り返し単位の95モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエステル、さらに好ましくは97モル%以上であることが、特に味特性を向上させる点からも望ましい。ポリエステルは、耐熱性、味特性、耐経時性等の点から融点が240℃以上であることが好ましく、さらに好ましくは245℃以上、特に好ましくは250℃以上である。

【0025】また、本発明において、特に耐衝撃性、味特性を良好にするためには、好ましくはポリエステルの固有粘度が0.5以上1.0以下、さらに好ましくは固有粘度が0.6以上1.0以下、特に好ましくは固有粘度が0.7以上1.0以下であると、ポリマ分子鎖の絡み合い密度が高まるためと考えられるが耐衝撃性、味特性をさらに向上させることができるので好ましい。

【0026】また、本発明で用いるフィルムの取扱い性、加工性を向上させるために、平均粒子径0.1~10μmの公知の内部粒子、無機粒子および/または有機粒子などの外部粒子の中から任意に選定される粒子が

0.01~10重量%含有されていることが好ましく、

さらには平均粒子径0.1~5 $\mu$ mの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子が0.01~3重量%含有されていることが好ましい。

【0027】内部粒子の析出方法としては公知の技術を採用できるが、例えば特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術が挙げられる。さらに特開昭59-204617号公報などの他の粒子との併用も行うことができる。10 $\mu$ mを越える平均粒子径を有する粒子を使用するとフィルムの欠陥が生じ易くなるので好ましくない。

【0028】無機粒子および/または有機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイド状シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。これらの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子は二種以上を併用してもよい。

【0029】本発明で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムのフィルム構成としては、単層、A層/B層の2層、B層/A層/B層あるいはA層/B層/C層の3層、さらには3層より多層の積層構成であってもよい。

【0030】前記フィルムを少なくとも2層以上から構成される積層二軸延伸ポリエステルフィルムより構成する場合、非ラミネート面とラミネート面の層の固有粘度差が0.01~0.5であることが、優れたラミネート特性、耐衝撃性、味特性を発現させる点からも好ましい。

【0031】本発明で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムの厚さは、金属板にラミネートした後の成形性、金属板に対する被覆性、耐衝撃性、味特性の点で、5~60 $\mu$ mであることが好ましく、さらに好ましくは10~40 $\mu$ mである。

【0032】また、フィルムの中心線平均粗さRaは、味特性、成形性の点から、好ましくは0.001~0.08 $\mu$ m、さらに好ましくは0.002~0.06 $\mu$ mである。さらに、最大粗さRtとの比Rt/Raが5~50、好ましくは8~40であると高速製缶性が向上する。

【0033】フィルム構成がA層、B層の2層より構成され、A層を非ラミネート面、B層をラミネート面にする場合、積層厚みとしては、A層の厚みを0.01~5 $\mu$ mとすることが味特性、成形性の点で好ましく、さらに好ましくは、0.1~3 $\mu$ m、特に好ましくは0.5~2 $\mu$ mである。B層の厚みとしては4~60 $\mu$ mであ

ることが好ましく、さらに好ましくは8~30 $\mu$ mである。

【0034】粒子はA層、B層のいずれに添加しても良いがB層の中心線平均粗さRaは好ましくは0.005~0.08 $\mu$ m、さらに好ましくは0.008~0.06 $\mu$ mである。さらに、最大粗さRtとの比Rt/Raが5~50、好ましくは8~40であると高速製缶性が向上する。また、A層の中心線平均粗さRaは好ましくは0.001~0.05 $\mu$ m、さらに好ましくは0.002~0.04 $\mu$ mであると味特性が向上するので好ましい。

【0035】本発明におけるフィルムが少なくとも非ラミネート面層(A層)、ラミネート面層(B層)の積層より構成される場合、A層の溶融比抵抗(ra)とB層の溶融比抵抗(rb)の比ra/rbが2~200であることが厚みムラを良好にする上で望ましい。溶融比抵抗をコントロールする方法としては、特に限定されないがアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、リン化合物などの量を限定する公知の方法が併用できる。

【0036】本発明で用いるフィルムの長手方向、それと直角方向の幅方向の両方の非晶ヤング率が120~220kg/mm<sup>2</sup>であることが、優れた成形性、耐衝撃性、味特性を発現させる点から必要であり、好ましくは130~210kg/mm<sup>2</sup>、より好ましくは140~200kg/mm<sup>2</sup>、さらに好ましくは150~190kg/mm<sup>2</sup>である。非晶ヤング率が120kg/mm<sup>2</sup>未満の場合、製缶後の耐衝撃性や味特性が低下し、好ましくない。また非晶ヤング率が220kg/mm<sup>2</sup>を越えると、フィルムの伸度が低くなる等、成形性に劣り、十分な製缶ができず好ましくない。非晶ヤング率は下記式より算出されるものであり、非晶部の伸びやすさを示すものと考えられる。

【0037】非晶ヤング率を120~220kg/mm<sup>2</sup>にする方法としては、フィルム製造時に高温延伸法を採用することによっても達成できるが、特に限定されるものではなく、例えば原料の固有粘度、触媒、ジエチレングリコール量や延伸条件、熱処理条件などの適正化により達成できる。

【0038】 $Ea = (1 - \phi) Ef$

ここで、Ea：非晶ヤング率、 $\phi$ ：結晶化度、Ef：フィルムのヤング率である。結晶化度は密度勾配管により測定した密度( $\rho$ )を用いて下記式により算出される。

$\phi = (\rho - 1.335) / 0.12$

【0039】本発明において、優れた成形性を得るために、フィルムの破断伸度はフィルム長手、横の両方向で170%以上が好ましく、さらに好ましくは180%以上、特に好ましくは200%以上である。伸度が170%未満であると成形性が低下し、好ましくない。

【0040】本発明で用いるフィルム(積層フィルムを含む)の製造方法としては、特に限定されないが例えば

各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の溶融積層用押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加などの方式によりキャストリングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。該シートをキャストリングドラムに密着させ冷却固化して得た未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。

【0041】延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、フィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

【0042】延伸倍率としてはそれぞれの方向に1.5～4.0倍、好ましくは1.8～4.0倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。また、延伸速度は1000～200000%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移温度以上であれば任意の温度とすることができるが、80～150℃が好ましく、優れた成形性を発現させ、高伸度を得るために100～150℃が好ましい。

【0043】更に二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行なうことができる。熱処理温度は140℃以上255℃以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは150～245℃である。また熱処理時間は任意とすることができるが、通常1～60sec間行うのが好ましい。熱処理はフィルムをその長手方向および／または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。

【0044】さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後熱処理を行っても良い。

【0045】さらに本発明で用いるフィルムは各種コーティングを施こしても良く、特に限定するものではない。

【0046】本発明で用いるフィルムは150℃×30分での熱収縮率が7%以下であることが好ましい。熱収縮率が7%以下、好ましくは6%以下、さらに好ましくは5%以下、特に好ましくは4%以下であると金属との熱ラミネート性が優れるだけでなく、耐衝撃性が向上する。

【0047】さらに、本発明で用いるフィルムを製造するにあたり、必要により酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、耐候剤、末端封鎖剤等の添加剤も適宜使用することができる。特に、酸化防止剤の併用は製缶工程での熱履歴によるラミネート面の劣化を防止し好ましい。その量としては、全フィルム重量に対し0.001～1重量%程度が好ましい。

【0048】次に、前記フィルムのラミネート方法について説明する。通常のラミネート金属板の製造を考えると、熱せられた金属板にフィルムを接触させ、ロールで圧着して、金属板界面のフィルム樹脂を溶融させて、金属板に濡れさせることによって、金属板とフィルムの接着を行っている。

【0049】本発明が対象とする二軸延伸ポリエステルフィルムを前記の方法で金属板にラミネートすると、加熱された金属板によって、フィルム-金属板界面でフィルム樹脂が融解する。緩和時間 $T_{1\rho}$ で表現される抑制された分子運動性は、一旦フィルムが溶融してしまうと、この抑制効果が解消されて、加熱によって容易に結晶化を起こし、成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、この接着界面に結晶成長し、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる。

【0050】本発明者等による詳細な検討の結果、ラミネートに際して、このフィルムの分子運動性の抑制機能を失わせないためには、高温の金属板に接している時間を厳しく制限、特に、金属板がフィルムの融点以上の温度でフィルムと接している時間を厳密に制約する必要があることが判明した。

【0051】また、ラミネート金属板を容器用途に用いる場合、ラミネート後水冷されるまでのフィルム温度も成形性や耐衝撃性に大きく影響することも判明した。すなわち、ラミネート後水冷までのフィルム温度は、高いほどラミネート後の成形性能が優れるものの、フィルムが融点を超えると耐衝撃性がなくなり、かつ結晶化抑制効果も失われて、製缶工程中の加熱によって、この加熱工程後、成形性もフィルムの密着性もなくなってしまふ。逆にラミネート後水冷までのフィルム温度が低いと、耐衝撃性が優れるものの、ラミネート金属板のフィルム加工性が不十分になり、高度の成形に耐えられない。

【0052】フィルムの温度は、ラミネート時点で、金属板に接する面が最も高い。ラミネート時の金属板の温度とラミネート時間を制限することによって、フィルムの持っている加工性や耐衝撃性、耐レトルト白化性を維持できることが判明した。これは、樹脂の溶融には、温度と時間が必要であるため、極めて短時間の高温状態であれば、融点以上の温度であっても、溶融せず、フィルムの本来持っている物性を実質的に残存させた状態で、金属板と接する側のフィルムの極表層部が、金属板の表面にそって変形するため、良好な接着が可能となっているものと考えられる。

【0053】従来より行われているラミネート方法では、ラミネートに際して、短時間融着の達成が困難なため、より高速でのラミネートが必要である。

【0054】高度の成形が可能で、且つ製缶工程で加熱後も密着性に優れるようにするには、金属板をフィルム



融点より高温にしてラミネートをはじめ、できるだけ短時間でロールによるフィルム圧着を行いフィルム温度をフィルムの融点以下の温度に下げることが不可欠であり、さらにニップをでたラミネートフィルムを、できるだけ短時間でガラス転移点以下の温度まで冷却することも重要であることもわかった。

【0055】このような知見に更に検討を加えた結果、フィルムのラミネート方法としては、以下に記載する方法が好適であることが明らかになった。

【0056】本発明においては、前記の二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ の温度以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックス $K$ を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にしてラミネートする必要がある。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 $t$ ：ニップ時間

【0057】ラミネートインデックス $K$ が $1 \text{ msec}$ 未満では、フィルムが金属板に接着するのに充分でなく、加工に耐えないで加工中に剥離する。また $20 \text{ msec}$ を超えると、金属板との密着面の近傍の分子運動性の抑制効果が失われてしまう。そのままでの成形性能は得られるが、成形後フィルムの歪み取りなどの加熱を受けると、ラミネート金属板のフィルムと金属板界面近傍に、球晶が成長し、密着性や加熱された後の成形性能、内容物充填後の殺菌工程での白化等が生じてしまう。ラミネートインデックス $K$ のより好ましい範囲は $2 \sim 15 \text{ msec}$ 、特に好ましい範囲は $5 \sim 10 \text{ msec}$ である。

【0058】良好な密着性、耐レトルト白化性、加工性を得るために、ラミネート開始時の金属板温度 $T_0$ をフィルムの融点 $T_f$ 以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度 $T_1$ をフィルムの融点 $T_f$ 以下にする。

【0059】ラミネート開始時の金属板温度 $T_0$ がフィルム融点 $+40^\circ\text{C}$ を超えるとラミネート界面でフィルムが熔融しやすくなり、またフィルム融点 $+2^\circ\text{C}$ を下回ると、短時間のラミネートでは、金属板とフィルムを密着させることが不十分となって、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、ラミネート開始時の金属板温度 $T_0$ は、フィルム融点 $+2^\circ\text{C} \sim$ フィルム融点 $+40^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、より好ましい範囲はフィルム融点 $+10^\circ\text{C} \sim$ フィルム融点 $+40^\circ\text{C}$ の範囲、特に好ましい範囲は、フィルム融点 $+20^\circ\text{C} \sim$ フィルム融点 $+30^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0060】ニップ時間（ニップ長さ／ラミネート速度）が $0.05 \text{ sec}$ を超えるとラミネート時間が長すぎて、加工性と耐衝撃性のどちらかが特性が低下する。また、 $0.005 \text{ sec}$ を下回ると、金属板とフィルムを密着させることが不十分となって、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、好ましいニッ

プ時間は $0.005 \sim 0.05 \text{ sec}$ であり、より好ましくは、 $0.01 \sim 0.04 \text{ sec}$ 、特に好ましくは、 $0.015 \sim 0.03 \text{ sec}$ である。

【0061】ニップ加圧力とは、ロール加圧力をニップ面積で割ったものであり、ニップ加圧力は $1 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ が好ましい。低すぎると、融点以上であつても、時間が短時間であるため、接着時の変形が充分でなく十分な密着性を得にくい。さらに、接着中の冷却効果も十分に得られない。加圧力が大きくても特に品質面の不都合はないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく、設備的な強度が必要となり、設備が大きくなって不経済となる。加圧力のより好ましい範囲は $5 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ 、特に好ましい範囲は $5 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ である。

【0062】また、ラミネートロール直径／ラミネート速度の比率が $0.3 \text{ sec}$ を超えると短時間でラミネートしながら、ラミネートロール入側と出側の板温度を前記所望の範囲にすることが困難になる。従って、ラミネートロール直径／ラミネート速度の比率は $0.3 \text{ sec}$ 以下にするのが好ましく、より好ましくは $0.25 \text{ sec}$ 以下、特に好ましくは $0.2 \text{ sec}$ 以下である。

【0063】ラミネート後水冷まで時間が $5 \text{ sec}$ を超えると結晶化が進行して、加工性、加工後密着性が劣化するので、 $5 \text{ sec}$ 未満が好ましい。より好ましくは $2 \text{ sec}$ 未満、特に好ましくは $1 \text{ sec}$ 未満である。なお、ラミネート時間は短くても特に不都合はない。水冷に際しての水温は、特に規定はしないが、フィルムのガラス転移点以下の温度が好ましい。2層以上のフィルムにあっては、ガラス転移点が低い方の温度以下であることが好ましい。

【0064】また、必要によっては、ラミネートした後、表面にパラフィン系等のワックスを塗布して、製缶の加工に際して潤滑性能を付与してもかまわない。

【0065】本発明の金属板とは特に限定されないが、成形性の点で鉄やアルミニウムなどを素材とする金属板が好ましい。さらに、鉄を素材とする金属板の場合、その表面に接着性や耐腐食性を改良する無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸／リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被覆層を設けてもよい。特に金属クロム換算値でクロムとして $6.5 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ のクロム層と $5 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の水和酸化物を金属クロムの上層に有する金属板が好ましく、さらに、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真ちゅうなどを設けてもよい。スズメッキの場合 $0.5 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ 、ニッケルまたはアルミニウムの場合 $1.8 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のメッキ量を有するものが好ましい。

【0066】本発明のラミネート金属板は、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶の内面



被覆用に好適に使用することができる。また、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性を有するため好ましく使用することができる。

【0067】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。

【0068】金属板として、低炭素A1-キルド鋼の連続铸造スラブを、熱間圧延、脱スケール、冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した、調質度T4CA、寸法0.196mm×920mmの冷延鋼帯を使用して、脱脂、酸洗の後、電解クロメート処理によって、金属クロム130mg/m<sup>2</sup>、クロム酸化物15mg/m<sup>2</sup>のめっき施したTFSを準備した。

【0069】また、二軸延伸ポリエステルフィルムとして、厚さ25μmの1層又は2層からなるPETフィルムを準備した。

【0070】準備した金属板に準備した二軸延伸ポリエステルフィルムをラミネートした。ラミネートに際しては、スチールロールによる加熱に続いて、誘導加熱ロールを用いて、ラミネート時のTFSの板温を282℃に加熱し、幅1400mmのラミネートロールで加圧してフィルムを両面にラミネートした。ラミネート後水温75℃の蒸留水中で冷却した後、両面にロールコーターを用いてパラフィンワックスを片面あたり50mg/m<sup>2</sup>塗布し、巻き取り、ラミネート金属板を製造した。2層フィルムの場合は、B層がラミネート面になるようにラミネートした。前記で得たラミネート金属板の性能を調査した。

【0071】準備した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性、ラミネート条件および性能の調査結果を表1に記載した。なお表1中の略号は以下の通りである。

PET：ポリエチレンテレフタレート

PET/I：イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート（数字は共重合モル％）

DEG：ジエチレングリコール

【0072】また、フィルムの特性は下記の（1）～（6）、ラミネート金属板の特性は下記の（7）～（11）の方法により測定、評価した。更に、（7）～（11）の評価結果について、総合評価を行い、（7）～（11）の評価が何れも良以上のものを総合評価：○、何れかの評価で可以下の評価があった場合、総合評価：×とした。

【0073】（1）ポリエステル中のジエチレングリコール成分の含有量

NMR（<sup>13</sup>C-NMRスペクトル）によって測定した。

【0074】（2）ポリエステル中の金属元素の含有量  
蛍光X線測定によりポリエステル組成物中の元素の含有量とピーク強度の検量線から定量した。

【0075】（3）ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。

【0076】（4）ポリエステルの融点

ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計（パーキン・エルマー社製DSC-2型）により、10℃/minの昇温速度で測定した。

【0077】（5）フィルム中のアセトアルデヒド含有量

10 フィルムの微粉末を2g採取しイオン交換水と共に耐压容器に仕込み、120℃で60分間水抽出後、高感度ガス کروで定量した。

【0078】（6）ヤング率、伸度、非晶ヤング率  
引張ヤング率について、ASTM-D882-81（A法）に準じて測定した。その際の破断伸度を伸度とした。非晶ヤング率は上記のヤング率（Ef）から次式により算出した。

非晶ヤング率（Ea）=（1-φ）Ef

【0079】φは結晶化度であり、密度勾配管を用いて測定した密度（ρ）より下記式で算出される。

20  $\phi = (\rho - 1.335) / 0.12$

【0080】（7）成形性試料を絞り成形機を用いて、順次絞り比（成形前径／成形後径）1.6、2.1および2.8の3段階、80～100℃において成形可能温度領域で成形した缶を得た。第2段階及び第3段階の成形で得られた缶内に1％の食塩水を入れて、食塩水中の電極と金属缶に6vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優：0.001mA未満

30 良：0.001mA以上0.01mA未満

可：0.01mA以上0.1mA未満

不可：0.1mA以上

【0081】（8）耐衝撃性

第3段階の絞り成形加工後、成形性の評価が良以上の缶について、水を満注し、各試験について10個ずつを高さ1mから塩ビタイル床面に落とした後、電極と金属缶に6vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優：0.001mA未満

40 良：0.001mA以上0.01mA未満

可：0.01mA以上0.1mA未満

不可：0.1mA以上

【0082】（9）耐レトルト白化性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、水を満注したのち蓋を巻き締め、各試験について10個ずつを125℃で30分間の加圧水蒸気中に保持し、底面および胴部分の白化程度を以下の基準で目視判定した。

優：変化なし。

良：ほとんど変化が認められない。

50 可：部分的にわずかに白化が認められる。

不可：全体に白化が認められる。

【0083】(10) 加熱加工後密着性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、200℃で2分間加熱し、ワックス分を除去した後、缶上部をネックイン絞り加工を加え、続いて、蓋巻き締め用にフランジ成形を施した。このフランジ部分内外面のフィルムの密着程度を以下の基準で判定した。

優：変化なし。

良：ほとんど変化が認められない。

可 : 端部にわずかにハガレが認められる。

不可：フランジ全体にハガレが認められる。

【0084】(11) 味特性

第3段階の絞り成形加工後の缶に120℃×30分の加圧蒸気処理を行った後、香料水溶液d-リモネン25ppm水溶液を350ml充填し、40℃密封後45日放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

優：臭気に全く変化が見られない。

良：臭気にはほとんど変化が見られない。

可：臭気にやや変化が見られる。

不可：臭気に変化が大きく見られる。

10 【0085】

【表1】

[illegible]

(注1) A層の厚さ: 24m、B層の厚さ: 33m (注2) 274柱の24-HiZ管はB層の粘土に基づく

【0086】本発明範囲を満足する発明例1～9は、何れも、成形性が良好であり、さらに耐衝撃性～加熱加工後密着性の特性も良好であり、総合評価が○である。

【0087】非晶ヤング率が本発明範囲を外れる比較例1と2は、成形性が劣り、また味特性、耐レトルト白化性、加熱加工後密着性の何れかが劣る。ラミネートインデックスが本発明範囲を外れる比較例3～6は、何れも本発明例に比べて成形性が劣り、また耐レトルト白化

性、加熱加工後密着性が本発明例に比べて明らかに劣る。比較例 1～6 はいずれも総合評価が×である。

【0088】

【発明の効果】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムラミネート金属板は缶などに成形する際の成形性に優れているだけでなく、味特性、耐衝撃性、耐レトルト白化性などに優れた特性を有し、成形加工によって製造される金属缶の蓋や胴等の素材として好適である。

フロントページの続き

(72)發明者 鈴木 威

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)發明者 茂野 雅彦

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 渡辺 真介  
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日  
本钢管株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AA22 AB01B AB07 AK41A  
AK41C AK42A AK42C AK42J  
AL01A AL01C BA02 BA03  
BA04 BA05 BA06 BA07 BA10A  
BA13 EH012 EJ192 EJ38A  
EJ38C EJ422 EJ69 GB16  
GB18 GB23 JA06A JA06C  
JJ03 JK07A JK07C JK10  
JL00 JL01 YY00A YY00C  
4F210 AA24C AA24E AG01 AG03  
AG07 QA02 QC06 QC07 QG01  
QG15 QG18 QW21  
4J002 CF031 CF061 FD010 GG01  
GH00